

1714

0420
03/04
2

PATENT
0649-0772P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: YAMAGUCHI, Takashi et al. Conf.:
Appl. No.: 09/773,752 Group: UNASSIGNED
Filed: February 2, 2001 Examiner: UNASSIGNED
For: MOLDING COMPOSITION

RECEIVED
MAY 16 2001
100 MAIL ROOM

LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

March 21, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-026825	February 3, 2000

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
John W. Bailey, #32,881

JWB:bmp
0649-0772P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment

Director, Patent Office
703/205-8000
Docket No.: 0649-0772 P
Filed: 2-2-2001
Inventors: YAMAGUCHI et al
US SN.: 09/773,752

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 2月 3日

出願番号
Application Number:

特願2000-026825

出願人
Applicant(s):

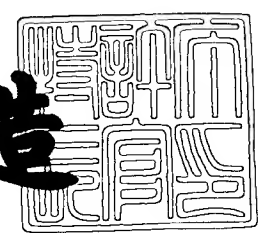
花王株式会社

RECEIVED
MAY 16 2001
TC 1700 MAIL ROOM

2001年 2月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3007006

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP99-1356

【提出日】 平成12年 2月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/04

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 山口 高司

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 青木 克敏

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 河辺 邦康

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095832

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 050739

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9909457

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 成形材料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維基材〔(A)成分〕と、線型不飽和ポリエステル〔(B)成分〕及び／又は線型不飽和ポリエステルポリアミド〔(C)成分〕と、ラジカル発生剤〔(D)成分〕とを含有する成形材料組成物であって、(B)成分及び(C)成分がビスフェノール A のアルキレン（炭素数 2～4）オキサイド付加物（平均付加モル数 1～10）を全構成単量体中に 3 モル％以上含有してなり、更に沃素価が 70 以上であるものである、成形材料組成物。

【請求項 2】 全組成中、(A)成分が 29～99 重量％、(B)成分及び／又は(C)成分が 0.5～70 重量％、(D)成分が 0.1～30 重量％である請求項 1 記載の成形材料組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の成形材料組成物を成形して得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車内装材の芯材、エアコンの消音板、ガラスマット、建材用防音板等に好適に用いられる成形材料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車内装材の芯材、エアコンの消音板、ガラスマット、建材用防音板等に用いられる成形体としては、十分な強度を保持するために繊維及びフェノール樹脂／アミン系硬化剤をベースとして含有するものが用いられている（特開昭 57-55962 号公報、特開平 7-1666 号公報等）。しかし、フェノール樹脂は反応時、また分解するとホルムアルデヒドを生成し、また、アミン系硬化剤は臭気の問題がある。

【0003】

また、繊維及び硬化剤を含む粉末状のジアリルフタレートプレポリマー及び／

又は結晶性の不飽和ポリエステル樹脂を含有する成形材料組成物が知られている（特開平 5 - 1 6 9 4 7 5 号公報等）。しかし、ジアリルフタレートプレポリマーは低酸素価で架橋密度を大きくできず成形体の強度が不足する。

【 0 0 0 4 】

また、非結晶性の不飽和ポリエステル及び該不飽和ポリエステルと相溶性を有するエチレン性不飽和基含有単量体からなる組成物と、重合開始剤とからなる成形材料組成物も知られている（特公平 2 - 3 1 0 9 0 号公報）。しかし、不飽和ポリエステルと相溶性を有するスチレン等のエチレン性不飽和基含有単量体は、いずれも架橋剤として作用するので成形体の強度が向上するものの、臭気及び安全性の問題がある。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、実用上十分な強度と耐熱性を有し、かつ安全性や臭気の問題が改善された成形体を得るのに適した成形材料組成物及びかかる成形体を提供することを課題とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の要旨は、

(1) 繊維基材〔(A)成分〕と、線型不飽和ポリエステル〔(B)成分〕及び／又は線型不飽和ポリエステルポリアミド〔(C)成分〕と、ラジカル発生剤〔(D)成分〕とを含有する成形材料組成物であって、(B)成分及び(C)成分がビスフェノール A のアルキレン（炭素数 2 ～ 4）オキサイド付加物（平均付加モル数 1 ～ 1 0）を全構成単量体中に 3 モル％以上含有してなり、更に酸素価が 7 0 以上であるものである、成形材料組成物、並びに

(2) 前記(1)記載の成形材料組成物を成形して得られる成形体、に関する。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

本発明においては、ビスフェノール A のアルキレン（炭素数 2 ～ 4）オキサ

ド付加物（平均付加モル数 1 ～ 1 0）を全構成単量体中に 3 モル % 以上含有して
なり、更に沃素価が 7 0 以上である、線型不飽和ポリエステル〔（B）成分〕及
び／又は線型不飽和ポリエステルポリアミド〔（C）成分〕を用いることにより
、ホルムアルデヒドの発生や臭気の問題が改善された、実用上十分な強度を有す
る成形体を得ることができる。

【 0 0 0 8 】

（A）成分の繊維基材としては、特に限定はなく、ガラス繊維等の無機繊維や
合成繊維、天然繊維等の有機繊維を使用することができる。とりわけ、綿、麻、
毛、絹、ナイロン等の有機繊維が、成形体の柔軟性、断熱性の観点から好ましい
。また、無機繊維と有機繊維を混合して用いてもよい。（A）成分は、不織布、
織布の形態で用いても良く、糸状の形態で用いても良い。

【 0 0 0 9 】

（B）成分の線型不飽和ポリエステルは、高温下での成形性及び成形材料の強
度の観点から、ビスフェノール A のアルキレン（炭素数 2 ～ 4）オキサイド付加
物（平均付加モル数 1 ～ 1 0）を全構成単量体中に 3 モル % 以上含有してなり、
更に沃素価が 7 0 以上である。かかるアルキレンオキサイドとしては、エチレン
オキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等が挙げられ、好まし
くは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドである。また、2 種以上のア
ルキレンオキサイドが付加してもよく、好ましくは、エチレンオキサイド及びプ
ロピレンオキサイドが付加されたビスフェノール A が挙げられる。アルキレンオ
キサイドの平均付加モル数は、2 ～ 5 が好ましい。かかるビスフェノール A のア
ルキレンオキサイド付加物の含有量は、成形性が良好で、均一な成形体得られ
、常温及び高温下での成形体の強度がさらに向上する観点から、5 モル % 以上が
好ましく、8 ～ 3 0 モル % がより好ましい。また、沃素価は、架橋密度を高めて
成形体の強度を高める観点から、7 5 以上が好ましく、8 0 ～ 1 3 0 がより好ま
しい。尚、沃素価は、J I S K 0 0 7 0 に準じて測定する。また、軟化点は
8 0 ～ 1 3 0 ℃ が好ましい。

【 0 0 1 0 】

（B）成分のその他の構成単量体としては、特に制限はなく、公知の 2 価のア

ルコール成分、2価のカルボン酸、かかるカルボン酸の無水物及びエステル等のカルボン酸成分並びに付加重合性不飽和基含有単量体が用いられる。

【0011】

(B) 成分中のそれら単量体の含有量は、前記ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物が3モル%以上含有されておれば、いずれであってもよい。

【0012】

2価のアルコール成分としては、前記ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の他に、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ブタンジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられ、好ましくは、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、水素添加ビスフェノールAである。

【0013】

また、2価のカルボン酸成分としては、各種ジカルボン酸、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸、これらの酸の無水物及びアルキル(炭素数1~12)エステル、ダイマー酸等が挙げられ、好ましくは、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸及び炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸、具体的には、オクテニル無水コハク酸、ドデシル無水コハク酸等である。

【0014】

また、付加重合性不飽和基含有単量体としては、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等が挙げられ、好ましくは、フマル酸、無水マレイン酸である。

【0015】

また、(C) 成分の線型不飽和ポリエステルポリアミドは、高温下での成形性及び成形材料の強度の観点から、前記ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物を全構成単量体中に3モル%以上含有してなり、更に沃素価が70以上である。(B) 成分と同様の観点から、かかるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の含有量は、5モル%以上が好ましく、8~30モル%がより好ましい。また、沃素価は、75以上が好ましく、80~130がより好ましい。(

(C) 成分は、前記 (B) 成分で用いる単量体にさらにアミン系単量体を用いて得られる。アミン系単量体としては、公知の各種ポリアミン、アミノカルボン酸、アミノアルコール、ラクタム等が挙げられ、好ましい具体例としては、メタキシレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン及びε-カプロラクタム等が挙げられる。(C) 成分の軟化点は80～130℃が好ましい。

【0016】

また、(B) 成分及び (C) 成分としては、成形体の強度の観点から、少なくとも1種の付加重合性不飽和基含有単量体の含有量が、全構成単量体中、好ましくは25重量%以上、より好ましくは35重量%以上、さらに好ましくは36～50重量%であるものが望ましい。

【0017】

これら (B) 成分や (C) 成分は、それぞれ1種以上を混合して用いることができる。

【0018】

(B) 成分又は (C) 成分は、前記単量体の混合物を好ましくは窒素雰囲気中150～250℃で5～20時間反応させることにより、所望の線型不飽和ポリエステル又は線型不飽和ポリエステルポリアミドとして得られる。尚、分子量調整のために1価のアルコール成分又はカルボン酸成分を、反応を促進させるために酸化ジブチル錫等の通常使用されているエステル化触媒等を適宜使用してもよい。

【0019】

(D) 成分であるラジカル発生剤としては、過酸化物系、過硫酸物系、アゾ系等が用いられる。好ましくは過酸化物系、過硫酸物系が用いられる。好ましい具体例として、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、過硫酸ナトリウム等が挙げられる。また、この (D) 成分の半減期としては成形材料組成物の保存性、安定性等を考慮し、40℃で7日以上であることが好ましく、成形時間の関係より250℃で10分以内であることが望ましい。

【 0 0 2 0 】

また、本発明の成形材料組成物には、必要に応じて、トリフェニルホスフィン等の触媒、ジアリルフタレート、トリアリルフタレート等の硬化助剤、脂肪酸アミドワックス、合成ワックス、ラテックス、脂肪酸金属塩等の離型剤、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等のフィラー等の公知の添加剤を用いてもよい。

【 0 0 2 1 】

本発明の成形材料組成物中の各成分の含有量は、得られる成形体の強度が実用上十分な程度であれば特に限定されない。ここで、「成形体の強度が実用上十分な程度」とは、J I S - K 6 9 1 1 に基づく常温（25℃）曲げ強度が好ましくは 100 kg/cm^2 以上、より好ましくは 120 kg/cm^2 以上であることをいう。

【 0 0 2 2 】

具体的には、（A）成分の含有量は、成形体の比重及び成形体の強度の観点から、好ましくは29～99重量%、より好ましくは50～98.9重量%である。

【 0 0 2 3 】

（B）成分及び／又は（C）成分の含有量は、成形体の強度及び成形体の比重の観点から、好ましくは0.5～70重量%、より好ましくは0.9～50重量%である。

【 0 0 2 4 】

（D）成分の含有量は、成形体の強度の観点から、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは0.1～20重量%である。

【 0 0 2 5 】

また、前記触媒、硬化助剤、離型剤、フィラー等の添加剤の成形材料組成物中含量としては、所望の効果が発揮される程度であれば特に限定されない。

【 0 0 2 6 】

本発明の成形材料組成物は、上記の（B）成分及び／又は（C）成分、（D）成分と所望により前記添加剤をヘンシェルミキサー、流動層等で混合したものを

(A) 成分と同様にして混合することにより得ることができる。

【0 0 2 7】

また、本発明の成形材料組成物を成形して、本発明の成形体を得る方法としては特に限定はなく、圧縮成形、積層成形、射出成形、押出成形等の公知の方法を用いることができる。かかる成形材料組成物を予熱もしくは加熱して成形に供しても良い。

【0 0 2 8】

かくして得られた成形体は、実用上十分な強度を有し、また、その耐熱性も良好であるため、自動車内装材の芯材、エアコン等の消音板、ガラスマット、建材用防音板等に好適に用いられる。尚、耐熱性は、後述の実施例において記載する方法により測定する。

【0 0 2 9】

【実施例】

樹脂製造例 1

ビスフェノール A のプロピレンオキシド（平均付加モル数：2. 1）付加物 2 8 0 0 g（8 モル）、水素添加ビスフェノール A 9 6 0 g（4 モル）、エチレングリコール 4 9 6 g（8 モル）、フマル酸 2 3 6 6 g（2 0. 4 モル）、ジブチルスズオキシド 1 6 g 及びハイドロキノン 0. 6 g を窒素雰囲気下にて 1 6 0 ℃ で 4 時間反応させた。その後 2 0 0 ℃ まで昇温後常圧にて 1 時間、9. 3 3 k P a の減圧下で 1 時間反応させた。得られた樹脂は、沃素価 8 6. 3、軟化点 1 0 6 ℃ の線型不飽和ポリエステル樹脂であった。当該樹脂を実施例 1 で用いた。

【0 0 3 0】

尚、沃素価は J I S K 0 0 7 0 に基づいて測定した。また、軟化点は島津製作所社製、高化式フローテスターを用い、荷重 1 9 6 N、オリフィス径 1 m m、オリフィス長さ 1 m m、3 ℃ / 分の昇温条件で測定し、半量流れ出た温度を軟化点とした。

【0 0 3 1】

樹脂製造例 2

ビスフェノールAのエチレンオキサイド（平均付加モル数：2.1）付加物 1300g（4モル）、水素添加ビスフェノールA 960g（4モル）、1,4-ブタンジオール540g（6モル）、フマル酸1650g（14.3モル）及びヒドロキノン0.4gを窒素雰囲気下にて160℃で4時間反応させた。その後200℃まで昇温後常圧にて1時間、9.33kPaの減圧下で1時間反応させた。得られた樹脂は、沃素価87.9、軟化点110℃の線型不飽和ポリエステル樹脂であった。当該樹脂を実施例2で用いた。

【0032】

樹脂製造例3

ビスフェノールAのエチレンオキサイド（平均付加モル数：2.1）付加物 650g（2モル）、エチレングリコール186g（3モル）、水素添加ビスフェノールA 960g（4モル）、メタキシレンジアミン136g（1モル）、無水マレイン酸1009g（10.3モル）及びヒドロキノン0.4gを窒素雰囲気下にて160℃で4時間反応させた。その後200℃まで昇温後常圧にて1時間、9.33kPaの減圧下で1時間反応させた。得られた樹脂は、沃素価86.0、軟化点105℃の線型不飽和ポリエステルポリアミド樹脂であった。当該樹脂を実施例3で用いた。

【0033】

樹脂製造例4

1,4-ブタンジオール1260g（14モル）、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド（平均付加モル数：2.1）付加物350g（1モル）、フマル酸1816g（15.75モル）及びジブチルスズオキサイド1.5gを窒素雰囲気下にて160℃で4時間反応させた。その後200℃まで昇温後常圧にて1時間、9.33kPaの減圧下で1時間反応させた。得られた樹脂は、沃素価136、軟化点122℃の線型不飽和ポリエステル樹脂であった。当該樹脂を実施例4で用いた。

【0034】

樹脂製造例5

ビスフェノールAのプロピレンオキサイド（平均付加モル数：2.1）付加物

7000 g (20 モル)、無水マレイン酸 2000 g (20.4 モル)、ジブチルスズオキサイド 22 g 及びハイドロキノン 0.9 g を窒素雰囲気下にて 160℃ で 4 時間反応させた。その後 200℃ まで昇温後常圧にて 1 時間、9.33 kPa の減圧下で 1 時間反応させた。得られた樹脂は、沃素価 47、軟化点 93℃ の線型不飽和ポリエステル樹脂であった。当該樹脂を比較例 1 で用いた。

【0035】

樹脂製造例 6

1,4-ブタンジオール 1350 g (15 モル)、フマル酸 1816 g (15.75 モル) 及びジブチルスズオキサイド 1.5 g を窒素雰囲気下にて 160℃ で 4 時間反応させた。その後 200℃ まで昇温後常圧にて 1 時間、9.33 kPa の減圧下で 1 時間反応させた。得られた樹脂は、沃素価 112、軟化点 125℃ (融点 117℃) の結晶性線型不飽和ポリエステル樹脂であった。当該樹脂を比較例 2 で用いた。

【0036】

実施例 1～4 及び比較例 1～2

前記樹脂製造例 1～5 で得られた樹脂〔(B) 成分若しくは (C) 成分〕をそれぞれ粉碎して、30～200 μm の粒径の粉末として使用した。繊維基材〔(A) 成分〕は、裁断切れ地より得られた糸くず状のものを使用した。更にラジカル発生剤〔(D) 成分〕は、t-ブチルクミルパーオキサイドをシリカに担持させたもの (シリカ分 60 重量%) を使用し、各成分を表 1 に示す組成で混合し、成形材料組成物を調製した。次いでこの成形材料組成物を鏡面仕上げしたステンレス板で挟み、190℃ の加熱加圧成形機に入れ、1.47 MPa の接触圧の状態で 1 分間加熱加圧成形し、厚さ 6 mm、縦 20 cm×横 5 cm の成形板を得た。

【0037】

各々の成形板について、常温曲げ強度試験及び 120℃ 耐熱性評価を行った。その結果を表 1 に示す。尚、いずれの場合も 120℃ 耐熱性評価の際、刺激臭はなかった。また、成形板をデシケーターに入れ、24 時間後、ホルマリンガス検知管を用いてデシケーター中の気体を吸引したところ、ホルマリンは検知されな

かった。

【0038】

なお、常温曲げ強度試験に関してはJIS K-6911に準じた。120℃耐熱性については、120℃のオープン中に20gの分銅を中心部にのせた成形板を2時間放置した後、取り出し、以下の評価基準に基づいて判定した。

【0039】

評価基準

◎：全くそりがない。

○：中心を地面に設置した際、そりが1mm未満であった。

△：中心を地面に設置した際、そりが1mm以上2.5mm未満であった。

×：中心を地面に設置した際、そりが2.5mm以上であった。

【0040】

【表 1】

	番号	成形材料組成物の組成 (重量部)			B又はC成分中の ビスフェノールAの アルキレンオキシサイド 付加物 (モル%)	常温曲げ強度 (kg/cm ²)	120 °C耐熱性
		A成分	B又はC成分	D成分			
実施例	1	66	32.8	2.5	19.8	160	○
	2	66	32.8	2.5	14.1	145	○
	3	66	32.8	2.5	9.9	150	○
	4	66	32.8	2.5	3.3	140	○
比較例	1	66	32.8	2.5	49.5	110	△
	2	66	32.8	2.5	0	120	○

【0 0 4 1】

表 1 の結果より、実施例 1 ～ 4 で得られた成形板は、いずれも比較例 1 ～ 2 で

得られた成形板に比べ、実用上十分な強度と耐熱性を有することがわかる。

【 0 0 4 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、実用上十分な強度と耐熱性を有し、かつ安全性や臭気の問題が改善された成形体を得るのに適した成形材料組成物及びかかる成形体が得られるという優れた効果が奏される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明は、実用上十分な強度と耐熱性を有し、かつ安全性や臭気の問題が改善された成形体を得るのに適した成形材料組成物及びかかる成形体を提供することを課題とする。

【解決手段】

繊維基材〔（A）成分〕と、線型不飽和ポリエステル〔（B）成分〕及び／又は線型不飽和ポリエステルポリアミド〔（C）成分〕と、ラジカル発生剤〔（D）成分〕とを含有する成形材料組成物であって、（B）成分及び（C）成分が特定のビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物を全構成単量体中に3モル％以上含有してなり、更に沃素価が70以上であるものである、成形材料組成物並びに該組成物を成形してなる成形体。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名	花王株式会社